

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-204012

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

H01L 51/00

H01L 29/786

(21)Application number : 2000-402664

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000

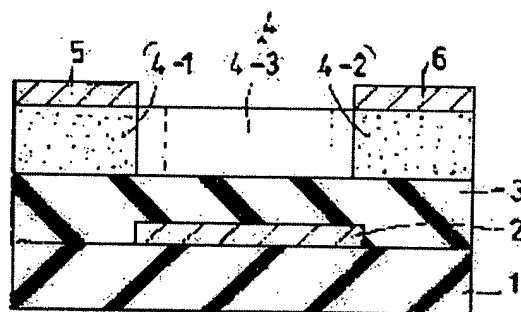
(72)Inventor : AOKI SHINYA

## (54) ORGANIC TRANSISTOR AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a transistor having a large ON current and a large current ON/OFF ratio.

**SOLUTION:** In the organic transistor for forming a channel region in an organic semiconductor layer 4 by controlling a gate voltage applied to a gate electrode 2 that is formed, via a gate insulating layer 3, into the organic semiconductor layer 4 having donor properties where source and drain electrodes 5 and 6 are formed separately, the organic semiconductor layer 4 comprises the complex of an introducing molecule having donor properties and an organic semiconductor material, and a mixture containing the organic semiconductor material, and comprises a second region 4-1 that is connected to the source electrode 5 and the channel region and a region 4-3 without containing the complex.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-204012  
(P2002-204012A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 51/00		H 0 1 L 29/28	5 F 1 1 0
29/786		29/78	6 1 8 B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-402664(P2000-402664)  
(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)

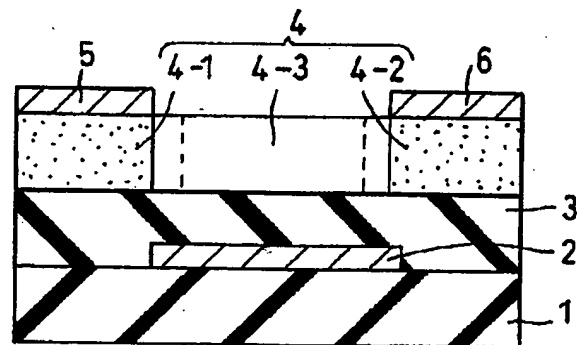
(71) 出願人 000003078  
株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号  
(72) 発明者 青木 伸也  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
(74) 代理人 100081732  
弁理士 大胡 典夫 (外2名)  
Fターム(参考) 5F110 AA05 CC02 CC08 DD02 EE01  
EE02 EE03 EE04 EE06 EE43  
EE44 FF02 GG05 HJ01 HJ12  
NN22 NN23 NN24 NN27

(54) 【発明の名称】 有機トランジスタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 オン電流が大きく、電流オン・オフ比の大きなトランジスタの提供

【解決手段】 ソース電極5およびドレイン電極6が分離して形成されたドナー性の有機半導体層4中に、ゲート絶縁層3を介して形成されたゲート電極2に印加するゲート電圧を制御することで、前記有機半導体層中にチャネル領域を形成する有機トランジスタにおいて、前記有機半導体層4は、ドナー性の導入分子および有機半導体材料との錯体と、有機半導体材料とを含有する混合物からなり、前記ソース電極5と前記チャネル領域とに接する第2の領域4-1と、前記錯体を含有しない領域4-3とを具備する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機半導体材料とアクセプター性あるいはドナー性の導入分子とが結合して構成される電荷移動錯体と、前記有機半導体材料とを含み、第1領域と前記第1領域に隣接する第2領域を有する有機半導体層と、前記有機半導体層内のチャンネル領域上にゲート絶縁層を介して形成されたゲート電極と、

前記チャンネル領域を挟むソース領域及びドレイン領域とを具備し、前記第1領域は、前記チャンネル領域を含み、前記有機半導体材料1モノマー当たり0または10-5個未満の前記導入分子を含有し、

前記第2領域は、前記ソース領域及び前記ドレイン領域の少なくとも一方を含み、前記有機半導体材料1モノマー当たり10-5個以上の前記導入分子を含有することを特徴とする有機トランジスタ。

【請求項2】前記第2領域の膜厚が、5nm以上であることを特徴とする請求項1記載の有機トランジスタ。

【請求項3】前記第1領域は、前記電荷移動錯体の濃度が前記第2領域からの距離に応じて減少する領域を有することを特徴とする請求項1記載の有機トランジスタ。

【請求項4】有機半導体層内のチャンネル領域上にゲート絶縁層を介して形成されたゲート電極と、前記チャンネル領域を挟むソース領域及びドレイン領域とを有する有機トランジスタの製造方法において、

前記ソース領域及びドレイン領域の少なくとも一方の前記半導体層表面に、アクセプター性あるいはドナー性の導入分子を接触させて、前記有機半導体層表面から前記有機半導体層内部に有機半導体材料と前記導入分子とからなる電荷移動錯体を形成する工程を有することを特徴とする有機トランジスタの製造方法。

【請求項5】有機半導体層内のチャンネル領域上にゲート絶縁層を介して形成されたゲート電極と、前記チャンネル領域を挟むソース領域及びドレイン領域とを有する有機トランジスタの製造方法において、

前記ソース領域及びドレイン領域の少なくとも一方の前記半導体層表面に、ガス状あるいは液体状のアクセプター性あるいはドナー性の導入分子を接触させる工程を有することを特徴とする有機トランジスタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機トランジスタおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、 $\pi$ 共役系の有機高分子や有機低分子からなる有機半導体材料をチャンネル領域に使用した薄膜トランジスタ（以下、TFETと記す）が活発に研究されている。例えば、ジャクソンらはガラス基板上にニッケルからなるゲート電極層、 $\text{SiO}_2$ からなるゲート絶縁層、パラジウムからなるソース電極およびドレイン電極、チャンネル層が形成されるペンタセンなどで形成され

た有機半導体薄膜を順次積層することによってTFETを作成している(IEEE Transactions on Electron Devices 46 (1999) 1258)。

【0003】しかし、ジャクソンらのTFETでは、ゲート電圧のしきい値電圧が大きくなっており、しかも素子によるしきい値電圧のばらつきも大きい。このためペンタセン薄膜の移動度がアモルファスシリコン並みであるにもかかわらず、オン電流値は、アモルファスシリコンTFETのオン電流値よりも低い値にとどまっている。すなわち、ソース電極またはドレイン電極と有機半導体との接合抵抗が十分に低減されていない。

【0004】また例えば、シリングハウスらは表面に厚さ200nmの熱酸化膜が形成された高ドーパのn型シリコン基板上にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)からなる有機半導体層、およびソース電極、ドレイン電極を形成したTFETを報告している(Synthetic Metals 102 (1999) 857)。

【0005】シリングハウスらのTFETでは、高ドーパのn型シリコン層がゲート電極の役割をはたし、熱酸化膜がゲート絶縁層の役割をはたしている。シリングハウスらは熱酸化膜基板表面上にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)半導体層を形成した後、その表面にソース電極およびドレイン電極を分離して形成したトップコンタクト型素子、および熱酸化膜基板表面上にソース電極およびドレイン電極を分離して形成した後、熱酸化膜、ソース電極およびドレイン電極からなる表面にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)半導体層を形成したボトムコンタクト型素子の2種類のTFETについて移動度を比較しており、前者では後者の2倍程度のオン電流が流れることを報告している。このことは、有機半導体層とソース電極またはドレイン電極との接合状態がオン電流値に影響を及ぼすことを示している。

【0006】このようなことから、有機半導体層とソース電極またはドレイン電極との接合抵抗を低減すれば、TFETのオン電流値が向上し、かつ素子特性が安定化することが期待される。このためにはソース電極またはドレイン電極と有機半導体チャンネル層との接合障壁を低減するとともに、ソース電極またはドレイン電極近傍の半導体チャンネル層中のキャリア密度を増加させることが有効と考えられる。

【0007】ところで、有機高分子または有機低分子などの有機半導体の場合、半導体中のキャリア密度を増加させるための一つの方法として、有機半導体中に電荷移動錯体を導入する方法が知られている。

【0008】ここで電荷移動錯体について簡単に説明すると、一般に有機半導体を構成する有機分子材料は、電子を他の分子に供与して自らは陽イオンになりやすい性質をもつドナー性有機分子と、電子を他の分子から供与され陰イオンになりやすい性質をもつアクセプター性

有機分子とに大別される。すなわち、ドナー性有機分子はイオン化ポテンシャルが小さい分子であり、アクセプター性有機分子は電子親和力が大きい分子である。ドナー性分子とアクセプター性分子が接近すると、ドナー性分子からアクセプター性分子への電子移動によるエネルギーの安定化によって電荷移動錯体と呼ばれる分子間化合物を形成することが知られている。

【0009】南方らはドナー性有機分子であるペンタセンからなるチャンネル層を、アクセプター性分子であるヨウ素分子の気体に暴露することにより、ペンタセン層中に、ペンタセンとヨウ素とからなる電荷移動錯体を導入したTFTを提案している(特開平5-55568号公報)。

【0010】また、ブラウンらはドナー性有機高分子であるポリ(ドデシロキシターチエニル)を有機半導体層とするTFTにおいて、ポリ(ドデシロキシターチエニル)を塗布する前の溶液中にあらかじめジシアノジクロルベンゾキノンの等のアクセプター性有機分子を混入させたのち、この溶液を塗布することによって、ポリ(ドデシロキシターチエニル)とジシアノジクロルベンゾキノンの等の有機アクセプター性有機分子とからなる電荷移動錯体が有機半導体層中に導入されたTFTを作成している(Synthetic Metals 68 (1994) 65)。

【0011】しかし南方らのTFTやブラウンらのTFTでは有機半導体層全体に電荷移動錯体が導入されているため、チャンネル領域のキャリア密度が上昇してしまう結果、オフ電流値が上昇してしまい、電流オン・オフ比が悪くなってしまうという問題点があった。実際、ブラウンらの報告しているTFTでは、オン電流の顕著な増大は見られず、オフ電流のみが大きく増大した結果、電流オン・オフ比が悪くなっている。

【0012】また、ワングらは、熱酸化膜が形成された高ドーピングのn型シリコン基板上に金からなるソース電極およびドレイン電極を形成し、これらの金電極表面に、自己組織化単分子膜を形成する有機アクセプター性分子である2-メルカプト-5-ニトロベンジミダゾールを単分子層吸着させた後、ドナー性有機半導体分子であるペンタセンを蒸着してチャンネル層としたTFTを報告している(41st Electronic Materials Conference Digest (1999) 16)。

【0013】ワングらのTFTではペンタセンと2-メルカプト-5-ニトロベンジミダゾールとの電荷移動錯体が形成されることによって、TFTのオン電流が1.5倍程度まで増大している。しかしワングらのTFTでは、2-メルカプト-5-ニトロベンジミダゾールを電極に一層のみ吸着させるため、ペンタセンと2-メルカプト-5-ニトロベンジミダゾールとから形成される電荷移動錯体も電極に吸着した一層部分のみにしか導入されない。そのため、オン電流の増大も1.5倍程度の低い値に留まってしまうという問題点があった。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、有機TFTのオン電流値を向上させるためには、ソース電極またはドレイン電極と有機半導体層との接合抵抗を低下させる必要があり、そのためには、半導体層中に電荷移動錯体を導入することによって、電極近傍の半導体チャンネル層中のキャリア密度を増加させることが有効と考えられる。しかし半導体層中全体に電荷移動錯体を導入した従来の素子構造では、オフ電流も増大してしまうため、電流オン・オフ比が悪くなってしまうという問題点があった。

【0015】また、ソース電極またはドレイン電極と有機半導体層との界面に一層のみの電荷移動錯体層を導入した従来の構造では、オン電流値の向上に不十分であるという問題点があった。

【0016】本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、オン電流値が大きく、かつ電流オン・オフ比が大きい有機トランジスタおよびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の有機トランジスタは、有機半導体材料とアクセプター性あるいはドナー性の導入分子とが結合して構成される電荷移動錯体と、前記有機半導体材料とを含み、第1領域と前記第1領域に隣接する第2領域を有する有機半導体層と、前記有機半導体層内のチャンネル領域上にゲート絶縁層を介して形成されたゲート電極と、前記チャンネル領域を挟むソース領域及びドレイン領域とを具備し、前記第1領域は、前記チャンネル領域を含み、前記有機半導体材料1モノマー当たり0または10-5個未満の前記導入分子を含有し、前記第2領域は、前記ソース領域及び前記ドレイン領域の少なくとも一方を含み、前記有機半導体材料1モノマー当たり10-5個以上の前記導入分子を含有することを特徴とする。

【0018】前記第2領域の膜厚が、5nm以上であることを特徴とする請求項1記載の有機トランジスタ。

【0019】前記第1領域は、前記電荷移動錯体の濃度が前記第2領域からの距離に応じて減少する領域を有することを特徴とする請求項1記載の有機トランジスタ。

【0020】本発明の有機トランジスタの製造方法は、有機半導体層内のチャンネル領域上にゲート絶縁層を介して形成されたゲート電極と、前記チャンネル領域を挟むソース領域及びドレイン領域とを有する有機トランジスタの製造方法において、前記ソース領域及びドレイン領域の少なくとも一方の前記半導体層表面に、アクセプター性あるいはドナー性の導入分子を接触させて、前記有機半導体層表面から前記有機半導体層内部に有機半導体材料と前記導入分子とからなる電荷移動錯体を形成する工程を有することを特徴とする。

【0021】本発明の有機トランジスタの製造方法は、

有機半導体層内のチャネル領域上にゲート絶縁層を介して形成されたゲート電極と、前記チャネル領域を挟むソース領域及びドレイン領域とを有する有機トランジスタの製造方法において、前記ソース領域及びドレイン領域の少なくとも一方の前記半導体層表面に、ガス状あるいは液体状のアクセプター性あるいはドナー性の導入分子を接触させる工程を有することを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0023】図1は、本発明の有機トランジスタの一例を示す概略断面図である。

【0024】例えば、図1に示す有機トランジスタは、基板1上にゲート電極2が形成されており、さらに基板1上にはゲート電極1を被覆するようにゲート絶縁膜3が形成されている。またゲート絶縁膜3上には、有機半導体層4を介してソース電極5およびドレイン電極6が、ゲート電極1の直上部を避けるように分離形成されている。

【0025】有機半導体層4は、例えばペンタセンなどのドナー性の有機半導体材料からなる第1の領域4-3と、有機半導体材料を主体としアクセプター性の導入分子が高濃度で導入された第2の領域4-1、4-2とから形成されている。また、この時アクセプター性の導入分子は第2の領域内でドナー性の有機半導体材料と電荷移動錯体を形成するため、第2の領域はこの電荷移動錯体と有機半導体材料との混合体である。この時導入されるアクセプター性の導入分子の量は導入前の半導体材料1モノマーに対し $10^{-5}$ 個以上導入し、第2の領域の導電性を高めている。

【0026】第2の領域4-1、4-2は、それぞれソース電極5あるいはドレイン電極6のいずれかの電極に接触し、この電極表面からゲート絶縁層3表面に至るまで、有機半導体層4の膜厚方向、すなわちキャリアの移動方向に形成することで、ソース電極5あるいはドレイン電極6の接合抵抗を低減している。

【0027】第1の領域4-3には、第2の領域を形成する時に第2の領域から拡散してきた領域（図で示す点線の位置）を除き、アクセプター性の導入分子は導入されておらず、トランジスタの第2の領域を分離するように形成されているため、ゲート電圧がオフの時には抵抗値が高くソース電極5およびドレイン電極6間にはオフ電流が流れず、ゲート電極2に印加するゲート電圧をオンにすることで、有機半導体層4にチャネルを形成し、ソース電極5およびドレイン電極6間のキャリアの移動を可能にする。

【0028】以下に、有機半導体層4についてより詳細に説明する。

【0029】本発明の有機半導体層は、有機半導体材料を主体とし、前述のように第2の領域においてはさらに

電荷移動錯体が含有されている。

【0030】有機半導体材料としては、ドナー性あるいはアクセプター性の、低分子あるいは高分子の有機半導体材料が使用できる。

【0031】ドナー性を有する有機半導体材料としてはアセン分子材料、金属フタロシアニン、チオフェンオリゴマー、レジオレギュラ・ポリ(3-アルキルチオフェン)などが、アクセプター性の有機半導体材料としてはフラーレン、ヘキサデカフルオロ銅フタロシアニンなどを挙げるができる。

【0032】第2の領域中に電荷移動錯体を形成するための導入分子は、例えば有機半導体材料がドナー性の場合にはアクセプター性の導入分子を、有機半導体材料がアクセプター性の場合にはドナー性の導入分子を用いる。

【0033】電荷移動錯体は、ドナー性分子（ドナー性の有機半導体分子あるいはドナー性の導入分子）からアクセプター性分子（アクセプター性の導入分子あるいはアクセプター性の有機半導体分子）への電子移動に基づいて形成されるため、ドナー性分子の1分子状態におけるイオン化ポテンシャルIと、アクセプター性分子の1分子状態における電子親和力Aとの差（ $I-A$ ）が、7電子ボルト（eV）以下であることが好ましく、5電子ボルト（eV）以下であることがより好ましい。（ $I-A$ ）がこれらの値より大きいと、電荷移動錯体が形成されない恐れがある。したがって、使用する有機半導体材料に応じ（ $I-A$ ）が7電子ボルト以下、より好ましくは5電子ボルト以下となるような導入分子を選択することが望ましい。

【0034】また、導入分子は有機材料、無機材料のいずれのものも使用することが可能である。

【0035】具体例を挙げると、アクセプター性の導入分子としては、ハロゲン分子、五フッ化リンを含むルイス酸、遷移金属化合物、キノン類、キノジイミン類、キノジメタン類、フルオレン誘導体、フラーレンを含む有機アクセプター分子、より具体的には以下のものが挙げられる。 $I_2$ 、 $Br_2$ 、 $Cl_2$ 、 $ICl$ 、 $ICl_3$ 、 $IBr$ あるいは $IF$ などのハロゲン分子、 $PF_5$ 、 $AsF_5$ 、 $SbF_5$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $BBr_3$ あるいは $SO_3$ などのルイス酸、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $NbF_5$ 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $MoCl_5$ 、 $WF_5$ 、 $WCl_6$ 、 $UF_6$ あるいは $LnCl_3$ （ $Ln$ はLa、Ce、Nd、Pr、Y）などの遷移金属化合物、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノナフトキノジメタン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、ジシアノキノジイミン、フルオレン、フルオレノン、トリニトロフルオレン、テトラニトロフルオレン、テトラシアノエチレン、フラーレン、およびこれらの分子の置換誘導体などがある。

【0036】ドナー性の導入分子としては、テトラキスジメチルアミノエチレン、メタロセン類（例えばフェロ

セン、ニッケロセン、コバルトセン等)、芳香族アミン類(フェニレンジアミン、ナフタレンジアミン、ジアミノアントラセン、ジアミノピレン等)、テトラチアフルバレン、テトラセレンチアフルバレン、テトラテルチアフルバレン、テトラチオテトラセン、テトラセレントラセン、テトラテルテトラセン、多環芳香族(例えばペリレン、ピレン、ペンタセン、テトラセン、アントラセン、クリセン、コロネン等)、フェナジン、フェノチアジン、ジメチルジヒドロフェナジン、およびこれらの分子の置換誘導体などがある。

【0037】また、前記第2の領域中に含有される電荷移動錯体の数密度を、電荷移動錯体を構成する有機半導体材料と電荷移動錯体を形成しない有機半導体材料との全有機半導体材料に対する導入分子の数密度に換算した時に、有機半導体材料1モノマーに対して $10^{-5}$ 個以上導入分子が存在することが好ましく、 $10^{-3}$ 個以上であることがより好ましい。

【0038】分子数密度がこれらの値より小さいと、ソース電極あるいはドレイン電極と有機半導体層間の接合抵抗を低減するために十分なキャリア供給源とならない恐れがある。なお、1モノマーとは、例えば有機半導体材料が重合体でない場合には有機半導体材料1分子を指し、有機半導体材料が重合体の場合には重合体を形成する単位モノマー1つを指す。

【0039】また、第1の領域中に存在する電荷移動錯体の数密度は、第2の領域に記載と同様の換算で、1モノマーに対して $10^{-5}$ 個よりも少ない。この量は少ないほど好ましく、 $10^{-7}$ 個以下、さらには図1で説明したように電荷移動錯体が全く形成されていない領域を有することが好ましい。数密度がこれらの値より大きいと、オフ電流値が増加する恐れがある。

【0040】また、有機半導体層の膜厚は、通常10nm~1000nm程度に設定される。これは、10nmよりも小さいと有機半導体層を均一に成膜することが困難になり、均一特性のトランジスタを安定して供給することが困難になるためである。

【0041】また、図1のような構造の場合、すなわちソース電極あるいはドレイン電極と第1の領域との間をキャリアが伝播する際に有機半導体層を層厚方向に横切る必要がある構造の場合、膜厚が1000nmよりも大きいと、膜厚方向の抵抗による電圧降下がTFT特性に影響を及ぼすという問題が生じるためである。なお、後述する図4や図6のような構造の場合、すなわちソース電極あるいはドレイン電極と第1の領域と間をキャリアが伝播する際に半導体層を層厚方向に横切る必要がない構造の場合には有機半導体層の膜厚が1000nmより大きくとも問題は生じない。

【0042】このような膜厚の有機半導体層に対して、前記第2の領域の厚さ(有機半導体膜の膜厚方向の厚さ)は5nm程度以上であることが好ましく、10nm

程度以上であることがより好ましい。例えば、1~2nm程度の単分子程度の膜厚で、100%の電荷移動錯体層を電極-有機半導体層間に形成した場合に比べ、電荷移動錯体の比率を低めた、有機半導体材料と電荷移動錯体との混合領域を5nmよりも厚く形成した場合のほうが有機半導体層と電極とのオン電流時の接合抵抗を低減することができる。

【0043】なお、後述する製造方法を採用すると、通常導入分子が拡散するために導入分子を接触させた有機半導体層表面の直下は全て電荷移動錯体と有機半導体材料との混合体となる。また導入分子が拡散した結果、接触させた半導体表面から第1の領域にかけて、あるいは第2の領域から第1の領域の内部に向けて、電荷移動錯体の比率が傾斜的に減少する構造になる。このように電荷移動錯体が傾斜的に導入されることでさらに接合抵抗を低下させることが可能になる。

【0044】また、第1の領域の長さ、すなわち、図1で示す図面の場合においては、ソース電極に接する第2の領域とドレイン電極に接する第2の領域との距離は、少なくとも有機半導体層の膜厚よりも大きくすることが望ましい。通常、有機半導体層の厚さが10nm~1000nm程度の場合にチャネル領域の長さは50nm~10μm程度に設定される。この長さが有機半導体層の厚さよりも短い場合には、オフ電流が増大し、電流オン・オフ比が低下する恐れがある。

【0045】なお、図1においては、第2の領域をソース電極に接触する領域とドレイン電極に接触する領域との、チャネル領域を挟む2箇所形成したが、かならずしもこの構成である必要はなく、一方の電極のみに第2の領域を接触させて形成し、他方の電極には第1の領域のみが接触した構造にしても良い。ただし、連続的に形成されている第2の領域がソース電極およびドレイン電極の両電極と接触した構造は除く。この場合ゲート電圧オフ時に有機半導体層中に流れる電流値が高くなってしまう。

【0046】次に、本発明の有機トランジスタの製造方法の一例を図面を用いて説明する。

【0047】図2は、図1に示すトランジスタの製造工程の一例を示す工程図である。

【0048】基板1上にゲート電極2、ゲート絶縁層3および有機半導体層4を順次積層する(図2a)。

【0049】ゲート電極層はCr、Al、Ta、Mo、Nb、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、In、NiあるいはNdなどの金属材料や、これらの合金材料、あるいはカーボン材料など、既知の導電性材料であれば特に制限することなく使用でき、例えばスパッタ法や蒸着法などにより10nm~500nm程度に成膜すればよい。また銀インクやグラファイトインクなどの導電性粒子を液体中に分散させたポリマー混合物を用い、乾燥などにより液体成分除去してゲート電極層を形成しても良く、

この場合には塗布によって膜厚30nm~1000nm程度の電極層を成膜することが出来る。また導電性材料としては、ポリアニリン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)またはポリピロールのような可溶性導電性ポリマーを電極層材料に用いることもでき、この場合にも塗布によって膜厚30nm~1000nm程度の電極層を成膜することが出来る。

【0050】さらに、また金属微粒子が分散した溶剤を塗布し、基板温度400℃未満の工程によって金属薄膜を得る方法を用いてもよい。このような方法を可能とする材料としては例えば、Auペースト(商品名パーフェクトゴールド、真空冶金製)、Agペースト(商品名パーフェクトシルバー、真空冶金製)、Cuペースト(商品名パーフェクトカッパー、真空冶金製)、Pdペースト(商品名パーフェクトパラジウム、真空冶金製)が挙げられる。以上に挙げた電極材料は単独で用いてもよいし、複数種類のものを組み合わせて用いてもよい。

【0051】ゲート絶縁層3は、通常ゲート電極2上からゲート電極2よりも広い領域に形成する。使用する材料としては無機又は有機材料など種々の絶縁性材料を用いることができ、その薄膜形成方法も材料に応じて、蒸着、スパッタリング、塗布、溶液からの付着等、種々の成膜方法を採用することが可能であり、通常ゲート電極2表面における膜厚が10nm~1000nm程度となるように成膜する。ゲート絶縁層の厚さが1000nmよりも大きいと、有機半導体層中にチャネル領域を形成するためのゲート電圧を大きくしなければならず、10nmよりも小さいと、ゲート電極表面に均一な膜厚の層を形成することが困難になり、所望の絶縁特性を得ることが困難になる。

【0052】ゲート絶縁膜3表面に形成される有機半導体材料からなる層4は、前述した有機半導体材料が使用され、例えば蒸着、塗布、溶液からの付着など用いる材料に応じて適宜採用し、前述のように10nm~1000nmに成膜すればよい。

【0053】有機半導体材料層4中への第2の領域の形成は、有機半導体層表面のソース電極あるいはドレイン電極を形成する場所に導入分子を接触させることで有機半導体層4を構成する有機半導体材料中に導入分子を拡散させ、電荷移動錯体を生成する。

【0054】図2bには、導入分子を有機半導体層4表面に蒸着・成膜し、導入分子層7を形成した例を示した。例えばこのように固体状態で導入分子を接触させると固相反応により有機半導体材料中に電荷移動錯体を形成し、図2cに示すように電荷移動錯体と有機半導体材料とからなる混合物(第2の領域4-1、4-2)が形成される。

【0055】第2の領域の形成方法は、必ずしも図2bで示したように、導入分子を有機半導体層4表面で一旦堆積する必要はなく、例えば導入分子を選択すること

で、蒸着処理中に反応が進み、有機半導体材料中に電荷移動錯体を形成させることも可能である。

【0056】また、導入分子を固体状態で有機半導体層4表面に接触させなくとも、例えば気体、あるいは導入分子を含有する溶液を有機半導体層4表面に接触させてもよい。また、通常室温で有機半導体層4内部に電荷移動錯体は形成されるが、導入分子によっては有機半導体材料中に拡散しにくい材料があり、この場合、図2bのように導入分子層7を成膜した後に100℃~200℃程度でアニール処理を施せばよい。

【0057】また、導入分子を所望の箇所(通常ソース電極あるいはドレイン電極が形成される面)に選択的に接触させるために、導入分子を接触させるに先立って有機半導体層表面の導入分子を接触させない面(第1の領域が形成される面)にバリア層のパターン形成行っても良い。このバリア層は導入分子に対するバリア性の高い材料であればよく、また、絶縁性または半導体性の材料を持ちいれば、トランジスタの作製後もバリア層の除去作業を行う必要がない。バリア層の形成方法としては、印刷、PEP、マスク蒸着など、既知のパターン形成方法を採用することができる。

【0058】前述したようにして、有機半導体層4表面に導入分子を接触することで、図2cで示すような第2の領域4-2、4-3を形成することができる。しかし、導入分子としてチオール基を有する特殊な分子を用い、さらにソース電極またはドレイン電極を金電極として、導入分子のチオール基と金電極との吸着力を利用して、導入分子の単分子層を金電極表面に吸着させた後に、この吸着した導入分子を有機半導体層4に接触させても、導入分子は金電極との吸着力が強いために半導体層表面に電荷移動錯体の単分子層を形成するのみで、有機半導体材料中に拡散せず、有機半導体材料と電荷移動錯体との混合物からなる第2の領域を形成することができない恐れがある。そのため、前述したように、導入分子を有機半導体層4表面に堆積する、導入分子を含有する溶液を有機半導体層4表面に塗布する、あるいは導入分子の気体を有機半導体層4に接触させるなどの方法で、有機半導体層4表面に導入分子を接触させることが好ましい。

【0059】次に図2dに示すように、有機半導体層4表面の導入分子を接触させた場所に、ソース電極5およびドレイン電極6を形成する。このソース電極5あるいはドレイン電極6は、ゲート電極2と同様な導電性材料、同様な成膜方法によって形成することが可能である。

【0060】このようにして、本発明のトランジスタは製造される。

【0061】また、本発明のトランジスタの製造方法においては、有機半導体層に第2の領域を形成する工程と、有機半導体層上にソース電極あるいはドレイン電極

を形成する工程とを同時に進行させることも可能である。

【0062】例えば、ソース電極あるいはドレイン電極を、前述したようにポリマー混合物や可溶性導電性ポリマーの溶液を用い、この溶液を有機半導体層表面に印刷あるいは塗布して形成する場合、この溶液中に導入分子を混入させる。溶液が塗布された有機半導体層表面から導入分子が拡散して有機半導体層の内部に電荷移動錯体が形成される。

【0063】また、図2に示す製造方法においては、有機半導体層を形成した後にこの有機半導体層表面に導入分子を接触させて有機半導体層中に第2の領域を形成したが、導入分子からなる層を先に形成し、この導入分子からなる層上に有機半導体層を形成することで有機半導体層中に第2の領域を形成することができる。

【0064】その一例を図3に示し以下に説明するが、各層の材料、成膜方法については、図2に示す製造方法と同様であり、その説明はここでは省略する。

【0065】基板1表面にゲート電極およびゲート絶縁層2を順次形成する(図3a)。ゲート絶縁層2の所定の面に導入分子からなる層7を形成し(図3b)、さらに導入分子からなる層7が形成されたゲート絶縁層2表面に有機半導体層4を形成する(図3c)。有機半導体層4の成膜中あるいは有機半導体層4が成膜された後に導入分子が固相反応を示し、有機半導体層4中に電荷移動錯体が形成され、第2の領域4-1、4-2が形成される(図3d)。さらに第2の領域の表面にソース電極およびドレイン電極を形成することで(図3e)、本発明のトランジスタが作製できる。

【0066】次に、本発明のトランジスタの変形例について図4～図6を用いて説明する。なお、各構成の材料、形状、成膜方法などについては、図1に示すトランジスタの各構成と同様であり、詳細な説明は省略する。

【0067】図4に示すトランジスタは、基板1表面にゲート電極2が形成されており、このゲート電極2が形成された基板1上のゲート電極よりも広い範囲にゲート絶縁層3が形成されている点は、図1に示すトランジスタと同じ構成である。このトランジスタでは、ゲート絶縁層3上に直接ソース電極5及びドレイン電極6がそれぞれ分離して形成されており、このソース電極5およびドレイン電極6が形成されたゲート絶縁層3上に有機半導体層4を形成している。また、有機半導体層4のソース電極5及びドレイン電極6に接触する領域に第2の領域4-1、4-2が形成されており、また第2の領域4-1、4-2間は第1の領域で分離されている。

【0068】図5に示すトランジスタは、基板1表面にソース電極5及びドレイン電極6が直接形成されており、このソース電極5及びドレイン電極6が形成された基板1上に有機半導体層4が形成されている。有機半導体層4のソース電極5およびドレイン電極6の直上には

それぞれの電極に接触して膜厚方向に第2の領域4-1、4-2が形成されている。そして有機半導体層4上にゲート絶縁層3が、さらにゲート絶縁層3上にはゲート電極2が形成されている。

【0069】図6に示すトランジスタは、基板1表面に有機半導体層4が形成されており、この有機半導体層4中には第2の領域4-1、4-2が形成されており、また第2の領域4-1、4-2は第1の領域によって分離されている。さらに有機半導体層4の前記第2の領域4-1、4-2に接触して、それぞれソース電極5及びドレイン電極6が形成されており、さらにソース電極5及びドレイン電極6が形成された有機半導体層4上には、ゲート絶縁層3を介してゲート電極2が形成されている。

【0070】図4～図6に示すトランジスタも、ソース電極5及びドレイン電極6と、ゲート電極2とが、ゲート絶縁層3を介して形成してある点(ソース電極5あるいはドレイン電極6がさらに有機半導体層4を介している場合も含む)、ソース電極5、ドレイン電極6及びゲート絶縁層3に接触して有機半導体層が形成されている点において図1に示すトランジスタと同様な構成をしている。

【0071】このような図4～図6に示すトランジスタにおいても、ゲート絶縁層を介して形成されたゲート電極に印加するゲート電圧を制御することで、前記有機半導体層中に第1の領域を形成することが可能であり、これらの構造のトランジスタも本発明のトランジスタとして採用できる。

【0072】また、図1、図4～図6に示すようなトランジスタの表面にパッシベーション層を形成し、使用雰囲気中に存在する水蒸気などから素子を保護することもできる。

【0073】パッシベーション層としては、種々の絶縁性無機材料および絶縁性有機材料を用いることができる。例えば、窒素ドライ雰囲気下でUV硬化樹脂によってパッシベーション層を形成することが考えられる。また有機材料としてポリイミド、バリレン、アンドープポリアニリン等の高分子が挙げられる。無機材料としてはシリカ、窒化ケイ素、フッ化マグネシウム、酸化インジウム等が挙げられる。しかし、これらの材料に限定されるものではない。

【0074】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0075】実施例1

本実施例では、図2に示す方法を採用し、さらにソース電極およびドレイン電極形成時にバリア層を形成する工程も入れ、有機半導体材料としてドナー性のペンタセンを、導入分子としてアクセプター性のヨウ素を用いて以下のようにして薄膜トランジスタを作製した。

【0076】ガラス基板1表面に4mm×50μmのニ



ッケル層を、メタルマスクを介して膜厚10nm蒸着し、半透明のゲート電極2とした。このゲート電極2上に、ゲート電極2を覆うように、SiO<sub>2</sub>を蒸着し、厚さ200nmのゲート絶縁層3を形成した。このゲート絶縁層3は特にパターニングしなかった。

【0077】次にゲート絶縁膜3上に有機半導体材料であるペンタセンを膜厚200nm蒸着して有機半導体チャネル層4を作成した。なおペンタセンはあらかじめ昇華精製したものを使用し、 $10^{-6}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-3}$  Pa) の真空中、基板温度90℃で蒸着を行った。この有機半導体層は特にパターニングしなかった。

【0078】次に、ポリビニルアルコール（アルドリッチ社製）水溶液に、光架橋剤として重クロム酸アンモニウムを混合した溶液を有機半導体層4上にスピンコートし、バリア層とした。マスクを介してUV照射し、水に展開することによってバリア層に2mm×1mmの開口部を2個設けた。2個の開口部は1mmの辺を平行に50μmの間隔をおき、開口部間の50μm×1mmの領域がゲート電極と一致するように形成した。

【0079】導入分子であるヨウ素のアセトニトリル溶液を開口部に滴下することによって開口部から有機半導体材料内部にペンタセン-ヨウ素錯体を形成し、有機半導体層4内に第2の領域を形成した。

【0080】メタルマスクをあわせて、開口部のみに金を10nm蒸着し、半透明のソース電極5、ドレイン電極6（それぞれ2mm×1mm）を形成した。すなわちこの素子のチャネル長（第1の領域のキャリア移動方向の長さ）は50μm、チャネル幅（第1の領域の厚さ）は1mmである。

【0081】有機半導体層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のペンタセン層中では、ペンタセン-ヨウ素錯体の形成を示す電荷移動吸収帯が2eV付近に観測された。その吸収強度からペンタセン層内部で電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がペンタセン1分子当り $3 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるペンタセン層からは電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がペンタセン1分子当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

#### 【0082】実施例2

電荷移動錯体の作製のために、導入分子であるジシアノジクロロベンゾキノンを用い、この導入分子のアセトニトリル溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてトランジスタを作製した。

【0083】さらに、実施例1と同様にペンタセン層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のペンタセン層中では、ペンタセン-ジシアノジクロロベンゾキノン錯体の形成を示す電荷移動吸収帯が1eV付近に観測され、その吸収

強度からペンタセン層内部で電荷移動錯体を形成しているジシアノジクロロベンゾキノン分子数がペンタセン1分子当り $2 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるペンタセン層からは電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているジシアノジクロロベンゾキノン分子数がペンタセン1分子当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

#### 【0084】実施例3

本実施例では、図2に示す製造方法を採用し、有機半導体材料としてドナー性のペリレンを、導入分子としてアクセプター性のジシアノメチレントリニトロフルオレンを用いて、薄膜トランジスタを以下のようにして作製した。ガラス基板1表面に4mm×50μmのニッケル層を、メタルマスクを介して膜厚10nm蒸着し、半透明のゲート電極2とした。このゲート電極2上に、ゲート電極2を覆うように、SiO<sub>2</sub>を蒸着し、厚さ200nmのゲート絶縁層3を形成した。このゲート絶縁層3は特にパターニングしなかった。

【0085】次にゲート絶縁膜3上にペリレンを膜厚200nm蒸着して有機半導体層を作成した。なおペリレンはあらかじめ昇華精製したものを使用し、 $10^{-6}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-3}$  Pa) の真空中、基板温度30℃で蒸着を行った。このペリレン蒸着膜は特にパターニングしなかった。

【0086】メタルマスクを介してジシアノメチレントリニトロフルオレンを膜厚10nm蒸着した。ジシアノメチレントリニトロフルオレン膜のパターンは2mm×1mmが2個であり、1mmの辺を平行に50μmの間隔をおき、パターン間の50μm×1mmの領域がゲート電極と一致するように形成した。なおジシアノメチレントリニトロフルオレンは予め、クロロホルムで再結晶した後、昇華精製したものを用いた。

【0087】引き続き、メタルマスクを介してジシアノメチレントリニトロフルオレンを蒸着した部分の上に金を10nm蒸着し、半透明のソース電極、ドレイン電極（2mm×1mm）とした。すなわちこの素子のチャネル長は50μm、チャネル幅は1mmである。

【0088】実施例1と同様にペリレン層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のペリレン層中では、ペリレン-ジシアノメチレントリニトロフルオレン錯体の形成を示す電荷移動吸収帯が1.4eV付近に観測され、その吸収強度からペリレン層内部で電荷移動錯体を形成しているジシアノメチレントリニトロフルオレン分子数がペリレン1分子当り $1 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるペリレン層からは電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているジシアノメチレントリニトロフルオレン分子数がペリレン1分子当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

## 【0089】実施例4

電荷移動錯体の作製のために、導入分子としてアクセプター性のテトラフルオロテトラシアノキノジメタンを用いたことを除き、実施例3と同様にして薄膜トランジスタを作製した。

【0090】実施例1と同様にペリレン層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のペリレン層中では、ペリレン-テトラフルオロテトラシアノキノジメタン錯体の形成を示す電荷移動吸収帯が0.9 eV付近に観測され、その吸収強度からペリレン層内部で電荷移動錯体を形成しているテトラフルオロテトラシアノキノジメタン分子数がペリレン1分子当り $2 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるペリレン層からは電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているテトラフルオロテトラシアノキノジメタン分子数がペリレン1分子当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

## 【0091】実施例5

本実施例では、ソース電極およびドレイン電極形成時に、金ペースト中に導入分子であるテトラシアノエチレンを溶解したものを印刷し、ゲート電極及びドレイン電極とともに、有機半導体層中に第2の領域を同時に形成した。具体的には以下の通りである。

【0092】ガラス基板1表面に $4\text{mm} \times 100\mu\text{m}$ のニッケル層を、メタルマスクを介して膜厚10nm蒸着し、半透明のゲート電極2を形成した。このゲート電極2上に、ゲート電極2を覆うように、SiOを蒸着し、厚さ200nmのゲート絶縁層3を形成した。このゲート絶縁層3は特にパターンニングしなかった。

【0093】次にゲート絶縁膜3上に有機半導体材料であるペンタセンを膜厚200nm蒸着して有機半導体層を形成した。なおペンタセンはあらかじめ昇華精製したものを使用し、 $10^{-6}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-3}$  Pa)の真空中、基板温度90℃で蒸着を行った。このペンタセン蒸着膜は特にパターンニングしなかった。つぎに、金ペースト(真空冶金製、商品名パーフェクトゴールド・トルエン)中にテトラシアノエチレンを溶解したものをペンタセン層上にスクリーンマスクを介して印刷し、ホットプレート上200℃で4時間アニールすることにより、膜厚12nmの半透明のソース電極、ドレイン電極(2mm×1mm)を形成した。ソース電極とドレイン電極は1mmの辺を平行に $100\mu\text{m}$ の間隔をおき、電極間の $100\mu\text{m} \times 1\text{mm}$ の領域がゲート電極と一致するように形成した。すなわちこの素子のチャネル長は $100\mu\text{m}$ 、チャネル幅は1mmである。

【0094】ペンタセン層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のペンタセン層中では、ペンタセン-テトラシアノエチレン錯体の形成を示す電荷移動吸収帯が1 eV付近に

観測され、その吸収強度からペンタセン層内部で電荷移動錯体を形成しているテトラシアノエチレン分子数がペンタセン1分子当り $2 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるペンタセン層中では電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がテトラシアノエチレン1分子当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

## 【0095】実施例6

有機半導体材料としてドナー性の銅フタロシアニンを用い、アクセプター性の導入分子であるヨウ素分子と銅フタロシアニンとからなる電荷移動錯体が有機半導体材料中に分散させたことを除き、実施例1と同様にして薄膜トランジスタを作製した。

【0096】実施例1と同様に銅フタロシアニン層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下の銅フタロシアニン層中では、銅フタロシアニン-ヨウ素錯体の形成を示す電荷移動吸収帯が0.4 eV付近に観測され、その吸収強度から銅フタロシアニン層内部で電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数が銅フタロシアニン1分子当り $4 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点における銅フタロシアニン層中では電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数が銅フタロシアニン1分子当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

## 【0097】実施例7

本実施例では、図2に示す方法を採用し、有機半導体材料としてドナー性のアルファーヘキサチオフェンを、導入分子としてアクセプター性のテトラフルオロテトラシアノキノジメタンを使用したこと以外は実施例3と同様にして薄膜トランジスタを作製した。

【0098】実施例1と同様にアルファーヘキサチオフェン層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のアルファーヘキサチオフェン層中では、(アルファーヘキサチオフェン)-テトラフルオロテトラシアノキノジメタン錯体の形成を示す電荷移動吸収帯が1.5 eV付近に観測され、その吸収強度からアルファーヘキサチオフェン層内部で電荷移動錯体を形成しているテトラフルオロテトラシアノキノジメタン分子数がアルファーヘキサチオフェン1分子当り $2 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるアルファーヘキサチオフェン層中では電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているテトラフルオロテトラシアノキノジメタン分子数がアルファーヘキサチオフェン1分子当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

## 【0099】実施例8

本実施例では、図2に示す方法を採用し、さらにソース電極およびドレイン電極形成時にバリア層を形成する工程も入れ、ドナー性有機半導体材料であるレジオレギ

ラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)からなる有機半導体層中に、レジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)とアクセプター性の導入分子であるヨウ素分子とからなる電荷移動錯体が導入された薄膜トランジスタを以下のようにして作製した。

【0100】ポリエチルスルホン製の樹脂基板1表面に4mm×50μmのニッケル矩形電極をメタルマスクを介して膜厚10nm蒸着し、半透明のゲート電極2を形成した。

【0101】このゲート電極2上に、ゲート電極2を覆うように、ポリイミド溶液(JSR社製、商品名AL3046)をスピンコートし、ホットプレート上200℃で10分間焼成し、厚さ200nmのゲート絶縁層3を形成した。このゲート絶縁層3は特にパターンニングしなかった。

【0102】次にゲート絶縁膜3上にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(アルドリッチ社製)のクロロホルム溶液をスピンコートして膜厚200nmの有機半導体層4を形成した。なおレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)は予め、クロロホルムとメタノールで再沈殿精製1回、次にトルエンとアセトンで再沈殿精製1回行ったものを用いた。このレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜は特にパターンニングしなかった。

【0103】次に、ポリビニルアルコール(アルドリッチ社製)水溶液に、光架橋剤として重クロム酸アンモニウムを混合した溶液を半導体チャネル層上にスピンコートし、バリア層とした。マスクを介してUV照射し、水に展開することによってバリア層に2mm×1mmの開口部を2個設けた。2個の開口部は1mmの辺を平行に50μmの間隔をおき、開口部間の50μm×1mmの領域がゲート電極と一致するように形成した。

【0104】ヨウ素のアセトニトリル溶液を開口部に滴下することによって開口部から半導体チャネル層内部にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)-ヨウ素錯体を形成した。

【0105】メタルマスクをあわせて、開口部のみに金を10nm蒸着し、半透明のソース電極、ドレイン電極(2mm×1mm)とした。すなわちこの素子のチャネル長は50μm、チャネル幅は1mmである。

【0106】実施例1と同様にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層中では、レジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)とヨウ素との電荷移動錯体形成に起因するポーラロン吸収帯が0.5eV付近と1.3eV付近に観測された。その吸収強度からレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層内部で電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキ

シルチオフェン)1モノマー当り $5 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層中ではポーラロン吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)1モノマー当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

#### 【0107】実施例9

本実施例では、図2に示す方法を採用し、有機半導体材料としてドナー性のレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を、導入分子としてアクセプター性のフラーレンC<sub>60</sub>を使用し、薄膜トランジスタを以下のようにして作製した。

【0108】ガラス基板1表面に4mm×50μmのニッケル電極を、メタルマスクを介して膜厚10nm蒸着し、半透明のゲート電極2とした。このゲート電極2上に、ゲート電極2を覆うように、SiO<sub>2</sub>を蒸着し、厚さ200nmのゲート絶縁層3を形成した。このゲート絶縁層3は特にパターンニングしなかった。

【0109】次にゲート絶縁膜3上にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(アルドリッチ社製)のクロロホルム溶液をスピンコートして膜厚200nmの有機半導体層4を作成した。なおレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)は予め、クロロホルムとメタノールで再沈殿精製1回、次にトルエンとアセトンで再沈殿精製1回行ったものを用いた。このレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜は特にパターンニングしなかった。

【0110】メタルマスクを介してC<sub>60</sub>を膜厚30nm蒸着した。C<sub>60</sub>膜のパターンは2mm×1mmが2個であり、1mmの辺を平行に50μmの間隔をおき、パターン間の50μm×1mmの領域がゲート電極と一致するように形成した。

【0111】引き続き、メタルマスクを介してC<sub>60</sub>を蒸着した部分の上に金を10nm蒸着し、半透明のソース電極、ドレイン電極(2mm×1mm)とした。すなわちこの素子のチャネル長は50μm、チャネル幅は1mmである。

【0112】実施例1と同様にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層中では、レジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)とC<sub>60</sub>の電荷移動錯体形成に起因するポーラロン吸収帯が0.5eV付近に観測された。その吸収強度からレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層内部で電荷移動錯体を形成しているC<sub>60</sub>分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)1モノマー当り $3 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるレジオレギュラ・ポリ(3

ーヘキシルチオフェン) 層中ではポーラロン吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているC<sub>60</sub>分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン) 1モノマー当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

#### 【0113】実施例10

本実施例では、図3に示す方法で、有機半導体材料としてドナー性のレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)と、導入分子としてアクセプター性のヘキサデカフルオロー銅フタロシアニンを用いて、以下のよう

にして作製した。  
【0114】ガラス基板1表面に4mm×50μmのニッケル電極を、メタルマスクを介して膜厚10nm蒸着し、半透明のゲート電極2とした。このゲート電極2上に、ゲート電極2を覆うように、SiO<sub>2</sub>を蒸着し、厚さ200nmのゲート絶縁層3を形成した。このゲート絶縁層3は特にパターニングしなかった。

【0115】次にゲート絶縁層3上にメタルマスクを介してヘキサデカフルオロー銅フタロシアニンを膜厚20nm蒸着した。ヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン膜のパターンは2mm×1mmが2個であり、1mmの辺を平行に50μmの間隔をおき、パターン間の50μm×1mmの領域がゲート電極と一致するように形成した。

【0116】次にゲート絶縁膜3およびヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン膜上に、レジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(アルドリッチ社製)のトルエン溶液をスピコートして膜厚200nmの有機半導体層4を形成した。なおレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)は予め、クロロホルムとメタノールで再沈殿精製1回、次にトルエンとアセトンで再沈殿精製1回行ったものを用いた。このレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜は特にパターニングしなかった。

【0117】次に、ヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン膜を蒸着した部分の上にメタルマスクを介して、金を10nm蒸着し、半透明のソース電極、ドレイン電極(2mm×1mm)とした。すなわちこの素子のチャネル長は50μm、チャネル幅は1mmである。

【0118】実施例1と同様にレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層中では、レジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)とヘキサデカフルオロー銅フタロシアニンの電荷移動錯体形成に起因するポーラロン吸収帯が0.5eV付近に観測された。その吸収強度からレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層内部で電荷移動錯体を形成しているヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオ

フェン) 1モノマー当り $2 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン)層中ではポーラロン吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-ヘキシルチオフェン) 1モノマー当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

#### 【0119】実施例11

有機半導体材料としてドナー性のレジオレギュラ・ポリ(3-ブチルチオフェン)を用いたことを除けば、実施例8と同様にして薄膜トランジスタを作製した。

【0120】実施例1と同様にレジオレギュラ・ポリ(3-ブチルチオフェン)層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のレジオレギュラ・ポリ(3-ブチルチオフェン)層中では、レジオレギュラ・ポリ(3-ブチルチオフェン)とヨウ素との電荷移動錯体形成に起因するポーラロン吸収帯が0.5eV付近に観測された。その吸収強度からレジオレギュラ・ポリ(3-ブチルチオフェン)層内部で電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-ブチルチオフェン) 1モノマー当り $5 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるレジオレギュラ・ポリ(3-ブチルチオフェン)層中ではポーラロン吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-ブチルチオフェン) 1モノマー当り $10^{-6}$ 個以下であることが確認された。

#### 【0121】実施例12

有機半導体材料としてドナー性のレジオレギュラ・ポリ(3-オクチルチオフェン)を用いたことを除けば、実施例8と同様にして薄膜トランジスタを作製した。

【0122】実施例1と同様にレジオレギュラ・ポリ(3-オクチルチオフェン)層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のレジオレギュラ・ポリ(3-オクチルチオフェン)層中では、レジオレギュラ・ポリ(3-オクチルチオフェン)とヨウ素との電荷移動錯体形成に起因するポーラロン吸収帯が0.5eV付近に観測された。その吸収強度からレジオレギュラ・ポリ(3-オクチルチオフェン)層内部で電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-オクチルチオフェン) 1モノマー当り $5 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるレジオレギュラ・ポリ(3-オクチルチオフェン)層中ではポーラロン吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-オクチルチオフェン) 1モノマー当り $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

## 【0123】実施例13

有機半導体材料としてドナー性のレジオレギュラ・ポリ(3-デシルチオフェン)を用いたことを除けば、実施例8と同様にして薄膜トランジスタを作製した。

【0124】実施例1と同様にレジオレギュラ・ポリ(3-デシルチオフェン)層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のレジオレギュラ・ポリ(3-デシルチオフェン)層中では、レジオレギュラ・ポリ(3-デシルチオフェン)とヨウ素との電荷移動錯体形成に起因するポーラロン吸収帯が0.5 eV付近に観測された。その吸収強度からレジオレギュラ・ポリ(3-デシルチオフェン)層内部で電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-デシルチオフェン) 1モノマー当たり $5 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるレジオレギュラ・ポリ(3-デシルチオフェン)層中ではポーラロン吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ(3-デシルチオフェン) 1モノマー当たり $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

## 【0125】実施例14

有機半導体材料としてアクセプター性のフラーレン $C_{60}$ を、導入分子としてドナー性のテトラキスジメチルアミノエチレンを用い、導入分子の有機半導体材料への導入を窒素ガス雰囲気中で行ったことを除けば、実施例1と同様にして薄膜トランジスタを作製した。

【0126】有機半導体層の可視-近赤外顕微分光評価を窒素ガス雰囲気中で行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下の有機半導体層中では、 $C_{60}$ -テトラキスジメチルアミノエチレン錯体の形成を示す $C_{60}$ イオンの分子内吸収帯が1.2 eV付近に観測され、その吸収強度から電荷移動錯体を形成しているテトラキスジメチルアミノエチレン分子数が $C_{60}$  1分子当たり $3 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点における有機半導体層中では $C_{60}$ イオンの分子内吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているテトラキスジメチルアミノエチレン分子数が $C_{60}$  1分子当たり $10^{-5}$ 以下であることが確認された。

## 【0127】実施例15

本実施例では、図2に示す方法を採用し、有機半導体材料としてアクセプター性のフラーレン $C_{60}$ を、導入分子としてドナー性のデカメチルフェロセンとを使用したことを除き、実施例3と同様にして薄膜トランジスタを作製した。

【0128】実施例1と同様に有機半導体層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下の有機半導体層中では、 $C_{60}$ とデカメチルフェロセンとの電荷移動錯体形成に起因する $C_{60}$ イオンの分子内吸収帯が1.2 eV付近に観測された。

その吸収強度から電荷移動錯体を形成しているデカメチルフェロセン分子数が $C_{60}$  1分子当たり $4 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点における $C_{60}$ 層中では電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているデカメチルフェロセン分子数が $C_{60}$  1分子当たり $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

## 実施例16

本実施例では、有機半導体材料としてアクセプター性のヘキサデカフルオロー銅フタロシアニンを、導入分子としてドナー性のテトラメチル-パラフェニレンジアミンを使用し、以下のようにして薄膜トランジスタを作製した。ガラス基板1表面に $4 \text{ mm} \times 100 \mu\text{m}$ のニッケル電極を、メタルマスクを介して膜厚10 nm蒸着し、半透明のゲート電極2とした。このゲート電極2上に、ゲート電極2を覆うように、 $\text{SiO}_2$ を蒸着し、厚さ200 nmのゲート絶縁層3を形成した。このゲート絶縁層3は特にパターニングしなかった。

【0129】次にゲート絶縁膜3上にヘキサデカフルオロー銅フタロシアニンを膜厚200 nm蒸着して有機半導体層4を作成した。このヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン蒸着膜は特にパターニングしなかった。つぎに、金ペースト(真空冶金製、商品名パーフェクトゴールド・トルエン)中にテトラメチル-パラフェニレンジアミンを溶解したものをヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン層上にスクリーンマスクを介して印刷し、ホットプレート上180℃で10時間アニールすることにより、膜厚12 nmの半透明のソース電極、ドレイン電極(2 mm  $\times$  1 mm)を形成した。ソース電極とドレイン電極は1 mmの辺を平行に100  $\mu\text{m}$ の間隔をおき、電極間の100  $\mu\text{m} \times 1 \text{ mm}$ の領域がゲート電極と一致するように形成した。すなわちこの素子のチャネル長は100  $\mu\text{m}$ 、チャネル幅は1 mmである。

【0130】ヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン層中では、(テトラメチル-パラフェニレンジアミン) - (ヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン) 錯体の形成を示す電荷移動吸収帯が1 eV付近に観測され、その吸収強度からヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン層内部で電荷移動錯体を形成しているテトラメチル-パラフェニレンジアミン分子数がヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン1分子当たり $4 \times 10^{-3}$ 個であること、またソース電極とドレイン電極の中間点におけるヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン層中では電荷移動吸収帯が観測されないことから、電荷移動錯体を形成しているテトラメチル-パラフェニレンジアミン分子数がヘキサデカフルオロー銅フタロシアニン1分子当たり $10^{-5}$ 個以下であることが確認された。

【0131】実施例17

## FET特性の測定

実施例1～16で作成した薄膜トランジスタのFET電流-電圧特性を、半導体パラメータアナライザ（HP社製：HP4145B）でそれぞれ測定した。測定はTFTを窒素ガス雰囲気中に配置し、ソース電極-ドレイン電極間に80V印加した状態で、ソース電極-ゲート電極間に0V～80V印加時のドレイン電流を測定し

た。ソース電極-ドレイン電極間に80V印加した状態で、ソース電極-ゲート電極間に80V印加時のドレイン電流をオン電流とし、ソース電極-ゲート電極間を同電位とした時のドレイン電流をオフ電流とした。この結果から、電流オン・オフ比（オン電流値/オフ電流値）を求めた。その結果を表1に示す。

【表1】

	オン電流 ( $\mu\text{A}$ )	オフ電流 ( $\mu\text{A}$ )	電流オン・オフ比
実施例1	700	0.005	$1 \times 10^5$
実施例2	700	0.005	$1 \times 10^5$
実施例3	250	0.01	$1 \times 10^4$
実施例4	250	0.01	$1 \times 10^4$
実施例5	350	0.003	$1 \times 10^5$
実施例6	80	0.005	$1 \times 10^4$
実施例7	100	0.005	$1 \times 10^4$
実施例8	120	0.005	$1 \times 10^4$
実施例9	110	0.005	$1 \times 10^4$
実施例10	110	0.005	$1 \times 10^4$
実施例11	70	0.005	$1 \times 10^4$
実施例12	70	0.005	$1 \times 10^4$
実施例13	60	0.005	$1 \times 10^4$
実施例14	50	0.005	$1 \times 10^4$
実施例15	50	0.005	$1 \times 10^4$
実施例16	30	0.003	$1 \times 10^4$
比較例1	40	0.005	$1 \times 10^4$
比較例2	120	20	$1 \times 10^0$

## 比較例1

比較のため、電荷移動錯体を導入せず、レジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）のみからなる半導体チャンネル層を形成したTFTを作成した。TFTの構成は、電荷移動錯体を導入していないこと以外は実施例8と同様である。このTFTのFET電流-電圧特性を、実施例17と同様に測定した。その結果を表1に併記する。

【0132】比較例1のTFTと比べて、例えば実施例8で得られたTFTではオフ電流値を保ったまま、オン電流値が3倍に向上した。

## 【0133】比較例2

比較のため、レジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）からなる有機半導体層全面にレジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）とアクセプター性の導入分子であるヨウ素分子とからなる電荷移動錯体を形成したTFTを作成した。TFTの構成は、電荷移動錯体を有機半導体層全面に導入したこと以外は実施例8と同様である。

【0134】具体的には、レジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）層を製膜後、レジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）層全面にヨウ素のアセトニトリル溶液を滴下することによって半導体層全面にレジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）-ヨウ

素錯体を形成した。

【0135】実施例1と同様にレジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）層の可視-近赤外顕微分光評価を行ったところ、ソース電極直下およびドレイン電極直下のレジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）層中、およびソース電極とドレイン電極の中間点におけるレジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）層中のいずれにおいても、レジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）とヨウ素との電荷移動錯体形成に起因するポーロン吸収帯が0.5eV付近と1.3eV付近に観測され、その吸収強度からレジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）層内部で電荷移動錯体を形成しているヨウ素分子数がレジオレギュラ・ポリ（3-ヘキシルチオフェン）1モノマー当り $5 \times 10^{-3}$ 個であることが確認された。

【0136】このTFTのFET電流-電圧特性を、実施例17と同様に測定した。その結果を表1に併記する。

【0137】例えば実施例8で得られたTFTと比べて、電流オフ時のドレイン電流量が著しく高くなり、オン・オフ比が6と低減している。

## 【0138】

【発明の効果】本発明によれば、ソース電極またはドレイン電極と有機半導体チャンネル層との接合抵抗が低減さ

れてオン電流値が増大し、かつ電流オン・オフ比が大きい薄膜トランジスタを作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のトランジスタの一例を示す断面図。

【図2】 本発明のトランジスタの製造方法の一例を示す図。

【図3】 本発明のトランジスタの製造方法の変形例を示す図。

【図4】 本発明のトランジスタの第1の変形例を示す図。

【図5】 本発明のトランジスタの第2の変形例を示す図。

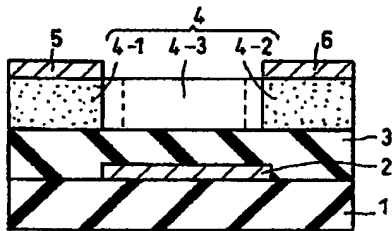
【図6】 本発明のトランジスタの第3の変形例を示す

図。

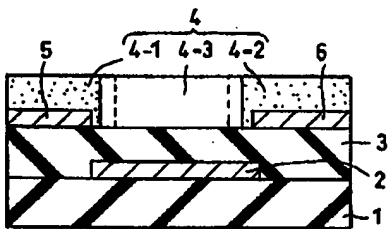
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…ゲート電極
- 3…ゲート絶縁層
- 4…有機半導体層
- 4-1…第1の領域
- 4-2…第2の領域
- 5…ソース電極
- 6…ドレイン電極
- 7…導入分子層
- 8…バリア層

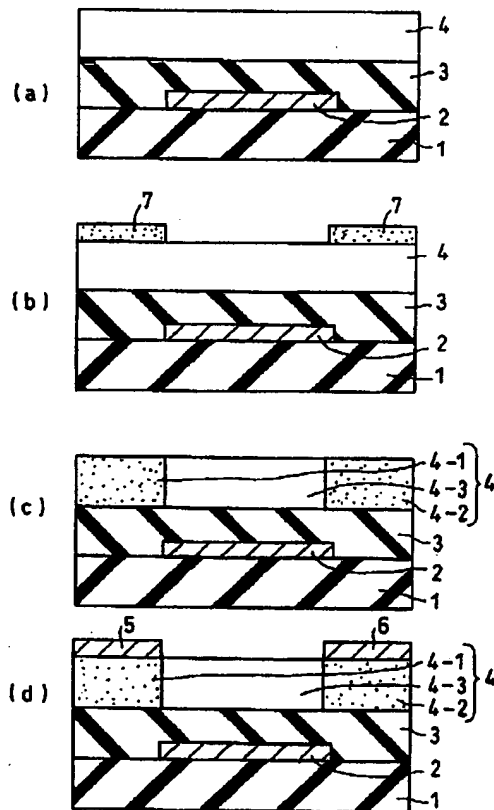
【図1】



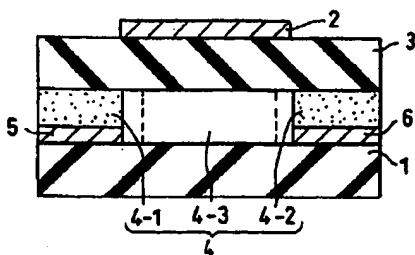
【図4】



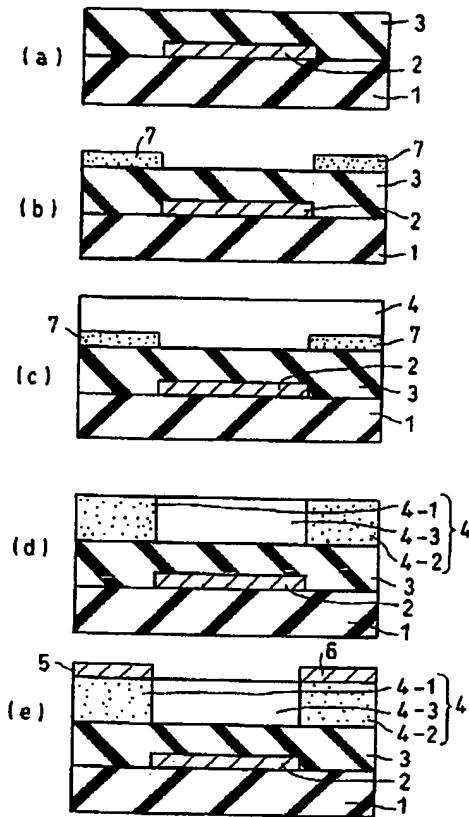
【図2】



【図5】



【図 3】



【図 6】

